

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 699 731 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.03.1996 Patentblatt 1996/10

(51) Int. Cl.⁶: **C09K 19/38**, C09K 19/22,
C09K 19/20, C07C 69/92,
C07C 235/50, C07C 251/24

(21) Anmeldenummer: **95112999.8**

(22) Anmeldetag: **18.08.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **31.08.1994 CH 2666/94**

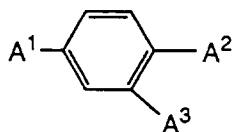
(71) Anmelder: **F. HOFFMANN-LA ROCHE AG**
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder:
• **Kelly, Stephen**
CH-4313 Möhlin (CH)
• **Schmitt, Klaus**
D-79541 Lörrach (DE)

(74) Vertreter: **Kjellsaa-Berger, Hanny, Dr. et al**
Postfach 3255
CH-4002 Basel (CH)

(54) **Optisch aktive smektische photovernetzbare Flüssigkristalle**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft optisch aktive, ferroelektrische, smektische, photovernetzbare Verbindungen der Formel



I

worin

A¹, A² einen vernetzbaren, mesogenen Rest, und

A³ einen optisch aktiven, mesogenen Rest bedeutet,

sowie flüssigkristalline Gemische, die solche Verbindungen enthalten, und ihre Verwendung in vernetzbarem Zustand in optischen Bauelementen.

EP 0 699 731 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft optisch aktive, ferroelektrische, smektische photovernetzbare Flüssigkristalle, flüssigkristalline Gemische, die solche Verbindungen enthalten, sowie ihre Verwendung im vernetzten Zustand in optischen Bauelementen.

Photovernetzbare Flüssigkristalle versehen mit einer geeigneten Menge eines Photoinitiators können, auf einem Substrat oder in einer Zelle, durch geeignete Orientierungsschichten oder in einem Feld orientiert werden und dann in diesem Zustand durch Bestrahlen mit Licht einer geeigneten Wellenlänge vernetzt werden. Die dadurch erzeugte Struktur bleibt auch bei hohen Temperaturen erhalten. Solche Schichten können beispielsweise Teile von Hybridschichten sein, wie sie in den Schweizerischen Patentanmeldungen CH 2016/94 und CH 2017/94 beschrieben sind. So lassen sich optische Bauelemente, wie zum Beispiel Wellenleiter, optische Gitter und Filter, Bauelemente mit piezoelektrischen und solche mit nicht-linearen optischen (NLO) Eigenschaften, usw. herstellen. Solche optische Bauelemente finden zum Beispiel in Frequenzverdoppelung (SHG) Einsatz.

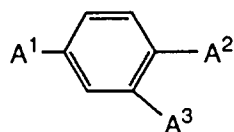
Weitere Eigenschaften, wie beispielsweise die Doppelbrechung, die Brechungsindices, Transparenz, usw. müssen je nach Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Frequenzverdoppelung (SHG) eine starke Koppelung zwischen der Richtung maximaler Hyperpolarisierbarkeit und der polaren Achse aufweisen, damit der Effizienzgrad der Signalverdoppelung hoch wird.

Die photovernetzbaren Flüssigkristalle müssen ausserdem eine gute chemische und thermische Stabilität, gute Löslichkeit in üblichen Lösungsmitteln und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Weiterhin sollten sie von etwa 25°C bis etwa 100°C, insbesondere von etwa 25°C bis etwa 80°C eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise sollten sie für die oben genannten Anwendungen eine breite chirale smektische Mesophase aufweisen.

Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Komponenten, welche in Mischungen eine Frequenzverdoppelung bewirken oder zu optischer Aktivität führen, sind in der Regel selbst nicht flüssigkristallin. Sie haben daher in der Regel den Nachteil, dass sie zu einer starken Herabsetzung der Phasenübergangstemperaturen führen und daher nur in kleinen Konzentrationen eingesetzt werden können. Dies führt zu einem kleinen SHG-Effizienzgrad. Mischungen bestehend aus photovernetzbaren Flüssigkristallen und nicht photovernetzbaren Flüssigkristallen und/oder optisch aktiven (chiralen) Zusätzen erlauben eine Relaxierung der nicht vernetzten Bestandteile und führen dadurch zu einer Verminderung des SHG-Signals. Hingegen erlauben Netzwerke, in der die aktiven Komponenten eingebunden sind, hohe Konzentrationen dieser aktiven Zusätze. Gleichzeitig wird durch die Fixierung im Netzwerk die Orientierungsrelaxation verhindert. Um blaues oder grünes Licht erzeugen zu können, werden in solchen Netzwerken Farbstoffe eingesetzt, die bei der Wellenlänge des durch eine Laserdioden erzeugten SHG-Lichtes absorbieren. Solche Netzwerke haben den Nachteil, dass sie in der Regel keine ausreichende Langzeitstabilität aufweisen.

Er stellte sich somit die Aufgabe, photovernetzbare Verbindungen herzustellen, welche den obengenannten Anforderungen genügen, strukturierbar sind, eine ausgezeichnete thermische Stabilität und Langzeitstabilität aufweisen und einen hohen SHG-Effizienzgrad besitzen.

Die vorliegende Erfindung stellt nun Verbindungen, die in hervorragender Weise als Einzelkomponenten oder als Komponenten solcher Flüssigkristall-Mischungen geeignet sind, zur Verfügung. Es sind dies Verbindungen der allgemeinen Formel



I

50 worin

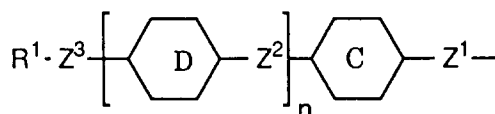
A¹, A² unabhängig voneinander einen vernetzbaren mesogenen Rest, und

A³ einen optisch aktiven, mesogenen Rest bedeuten.

Die mesogenen vernetzbaren Reste A¹ und A² können unterschiedlich oder gleich sein. Mesogene Reste sind dem Fachmann bekannt und sind beispielsweise in Flüssigkristalle in Tabellen, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1984, Band II, beschrieben. Damit die bekannten mesogenen Reste für obige Zwecke geeignet sind, werden sie endständig mit einem polymerisierbaren Rest versehen.

Da die erfindungsgemässen Verbindungen oder deren Mischungen eine getiltete smektische Phase aufweisen, können sie vor dem Vernetzen durch Anlegen eines elektrischen Feldes ausgerichtet werden. Dabei wird der Pitch abgewunden und eine einheitliche, ferroelektrische Schicht erzeugt.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I, worin die vernetzbaren, mesogenen Reste A¹ und A² gleich sind und Reste der Formel

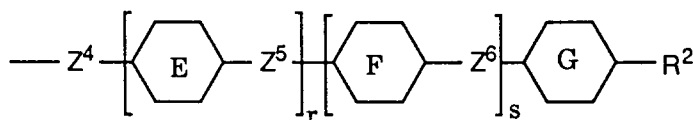


II

bedeuten, worin

Ringe C und D unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl;
 Z¹ eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₃O-;
 Z² eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄-, -O(CH₂)₃- oder -(CH₂)₃O-;
 Z³ -(CH₂)_m-, -(CH₂)_mO-, -(CH₂)_mCOO-, oder -(CH₂)_mOOC-;
 n 0 oder 1;
 m eine ganze Zahl von 1 bis 16; und
 R¹ eine vernetzbare Gruppe wie Acrylat, Methacrylat, 2-Chloracrylat, 2-Phenylacrylat, Acryloylphenylen, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Phenylacrylamid, Epoxy, Itaconsäureester, Vinylether, Vinylester, Styrol-Derivate, Maleinsäure-Derivate, Fumarsäure-Derivate oder ein gegebenenfalls mit Methyl, Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituiertes Zimtsäure-derivat bedeuten.

In den Verbindungen der Formel I bedeutet der optisch aktive, mesogene Rest A³ vorzugsweise einen Rest der allgemeinen Formel



III

worin

Ringe E und F unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl;
 Ring G unsubstituiertes oder mit Halogen, Methyl, Dimethylamino, Amino, Nitro und/oder Cyano mono- oder disubstituiertes 1,4-Phenylen;
 Z⁴ eine Einfachbindung, -(CH₂)_p-, -(CH₂)_pO-, -O(CH₂)_p-, -(CH₂)_pCOO-, -OOC(CH₂)_p-, -(CH₂)_pOOC-, -COO(CH₂)_p-, -OOC(CH₂)_pOOC-, -O(CH₂)_pOOC- oder -COO(CH₂)_pO-;
 Z⁵, Z⁶ eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄-, -O(CH₂)₃- oder -(CH₂)₃O-;
 p eine ganze Zahl von 1 bis 16;
 r, s 0 oder 1; und
 R² eine optisch aktive Gruppe wie (S)- bzw. (R)-2-Butyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Pentyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Hexyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Heptyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Octyloxy oder mit Methyl, Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxy mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

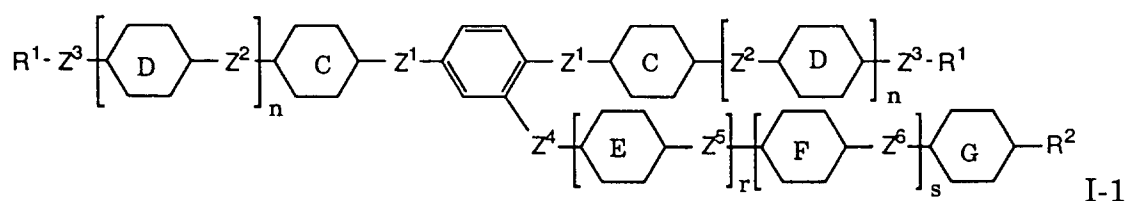
Der Ausdruck "gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen, 3-Chlor-1,4-phenylen, 2,3-Dichlor-1,4-phenylen, 2-Cyano-1,4-phenylen, 3-Cyano-1,4-phenylen, 2,3-Dicyano-1,4-phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen, 3-Methyl-1,4-phenylen und dergleichen.

Der Ausdruck "unsubstituiertes oder mit Halogen, Methyl, Dimethylamino, Amino, Nitro und/oder Cyano mono- oder disubstituiertes 1,4-Phenylen" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung 1,4-Phenylen oder beispielsweise 2-Amino-5-nitro-1,4-phenylen, 5-Amino-2-nitro-1,4-phenylen, 2-Dimethylamino-5-nitro-1,4-phenylen oder 5-Dimethylamino-2-nitro-1,4-phenylen und dergleichen.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Der Ausdruck "mit Methyl, Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxy mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung optisch aktive Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxygruppen wie beispielsweise (S)- bzw. (R)-2-Methylbutyl, (S)- bzw. (R)-2-Methylpentyl, (S)- bzw. (R)-2-Methylhexyl, (S)- bzw. (R)-2-Methylheptyl, (S)- bzw. (R)-2-Methoxybutyl, (S)- bzw. (R)-2-Methoxypentyl, (S)- bzw. (R)-2-Methoxyhexyl, (S)- bzw. (R)-2-Methoxyheptyl, (S)- bzw. (R)-1-Cyanobutyl, (S)- bzw. (R)-1-Cyanopentyl, (S)- bzw. (R)-1-Cyanoheptyl, (S)- bzw. (R)-1-Cyanoheptyl, (S)- bzw. (R)-2-Cyanobutyl, (S)- bzw. (R)-2-Cyanopentyl, (S)- bzw. (R)-2-Cyanoheptyl, (S)- bzw. (R)-2-Cyanoheptyl, (S)- bzw. (R)-1-Fluorbutyl, (S)- bzw. (R)-1-Fluorpentyl, (S)- bzw. (R)-1-Fluorhexyl, (S)- bzw. (R)-1-Fluorheptyl, (S)- bzw. (R)-2-Fluorbutyl, (S)- bzw. (R)-2-Fluorpentyl, (S)- bzw. (R)-2-Fluorhexyl, (S)- bzw. (R)-2-Fluorheptyl, (S)- bzw. (R)-1-Chlorbutyl, (S)- bzw. (R)-1-Chlorpentyl, (S)- bzw. (R)-1-Chlorhexyl, (S)- bzw. (R)-1-Chlorheptyl, (S)- bzw. (R)-2-Chlorbutyl, (S)- bzw. (R)-2-Chlorpentyl, (S)- bzw. (R)-2-Chlorhexyl oder (S)- bzw. (R)-2-Chlorheptyl und dergleichen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind somit die Verbindungen der allgemein Formel



worin die Symbole obengenannte Bedeutung haben.

Der Mesophasentyp der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I-1 kann durch Variation der Ringe C, D, E und F beeinflusst werden. So haben aromatische Ringe eher die Tendenz smektische Phasen zu erzeugen. Vorzugsweise bedeuten die Ringe C und D unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen, Pyridin-2,5-diyl oder Pyrimidin-2,5-diyl, insbesondere 1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen oder 3-Fluor-1,4-phenylen.

Die Ringe E und F bedeuten in den erfindungsgemässen Verbindungen vorzugsweise 1,4-Phenylen, während der Ring G vorzugsweise 2-Amino-5-nitro-1,4-phenylen oder 5-Amino-2-nitro-1,4-phenylen bedeutet.

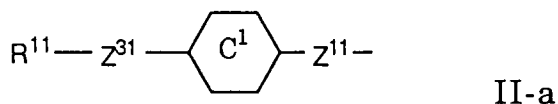
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I-1 sind Verbindungen, worin Z^1 $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OOC}-$; und Z^2 eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OOC}-$ bedeuten.

In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel I-1 bedeuten die Reste R^1 Acrylat, Methacrylat, 2-Chloracrylat, 2-Phenylacrylat, Acryloylphenylen, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Phenylacrylamid, Epoxy, Vinylether, Vinylester, Styrol-Derivate, Maleinsäure-Derivate oder Fumarsäure-Derivate und dergleichen. Es sind dies somit Reste, welche nach Orientieren der Verbindungen der Formel I in einem Feld photochemisch vernetzt werden können.

Besonders bevorzugte Reste R^1 sind Acrylat, Methacrylat, Vinyloxy und Epoxy.

Als optisch aktive Reste R^2 werden besonders (S)- bzw. (R)-2-Butyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Pentyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Hexyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Heptyloxy und (S)- bzw. (R)-2-Octyloxy verwendet.

Vorzugsweise sind die mesogenen Reste A^1 und A^2 gleich und bedeuten einen Rest der Formel II, worin $n = 0$ ist, wie beispielsweise

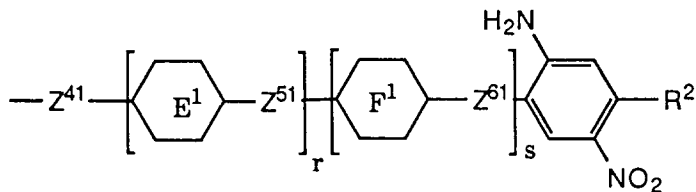


worin

R^{11}	Acrylat, Methacrylat oder Epoxy;
Z^{31}	$-(\text{CH}_2)_t-$, $-(\text{CH}_2)_t\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_t\text{COO}-$ oder $-(\text{CH}_2)_t\text{OOC}-$;
t	eine ganze Zahl von 4 bis 12;
Ring C^1	1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen; und

Z¹¹ -CH₂O-, -COO- oder -OOC- bedeuten.

Vorzugsweise bedeutet der mesogene Rest A³ einen Rest der Formel III, wie beispielsweise

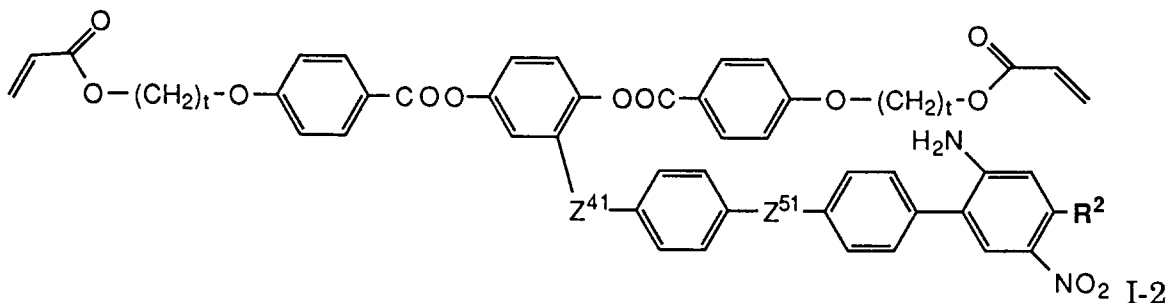


III-a

worin

R² (S)- bzw. (R)-2-Butyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Pentyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Hexyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Heptyloxy und (S)- bzw. (R)-2-Octyloxy;
 r, s 0 oder 1;
 Z⁴¹ -CH₂CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂O-, -COOCH₂- oder -CH₂OOC-;
 Z⁵¹, Z⁶¹ eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₃O-; und
 Ringe E¹ und F¹ 1,4-Phylen bedeuten.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I-1 sind somit die Verbindungen der Formel



worin

t eine ganze Zahl von 4 bis 12 ist;
 R² (S)- bzw. (R)-2-Butyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Pentyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Hexyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Heptyloxy und (S)- bzw. (R)-2-Octyloxy;
 Z⁴¹ -COOCH₂-; und
 Z⁵¹ eine Einfachbindung, -COO- oder -OOC- bedeuten.

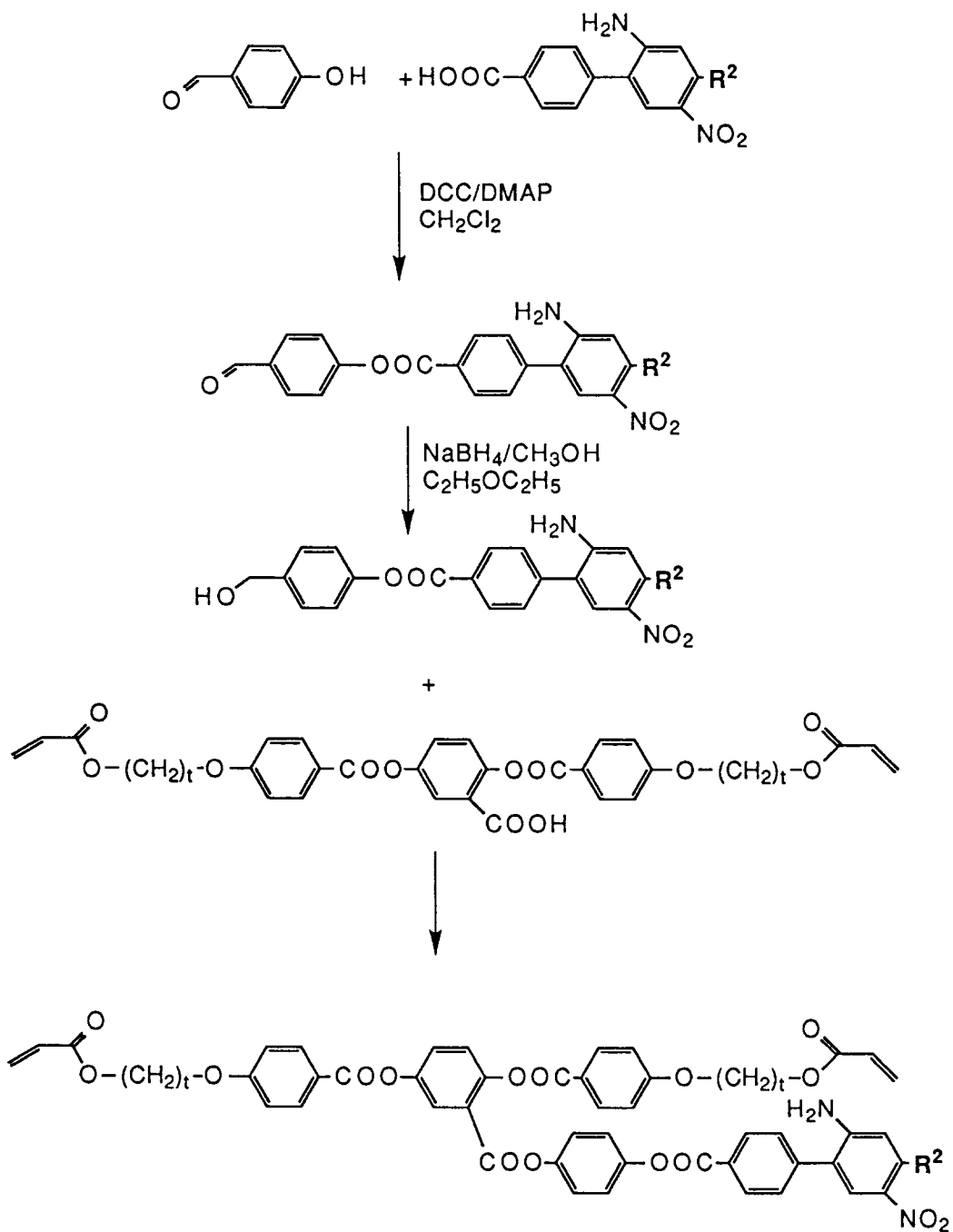
Die erfindungsgemässen Verbindungen der allgemeinen Formel I sind synthetisch sehr einfach zugänglich und können in an sich bekannter Weise, beispielsweise analog zu der in den Schemata 1 und 2 sowie in den Beispielen illustrierten Methode, hergestellt werden.

Die mesogenen Reste der Formel II und III sind bekannt oder Analoge bekannter Strukturen und können in an sich bekannter Weise hergestellt werden und anschliessend mit dem Aromaten verknüpft werden.

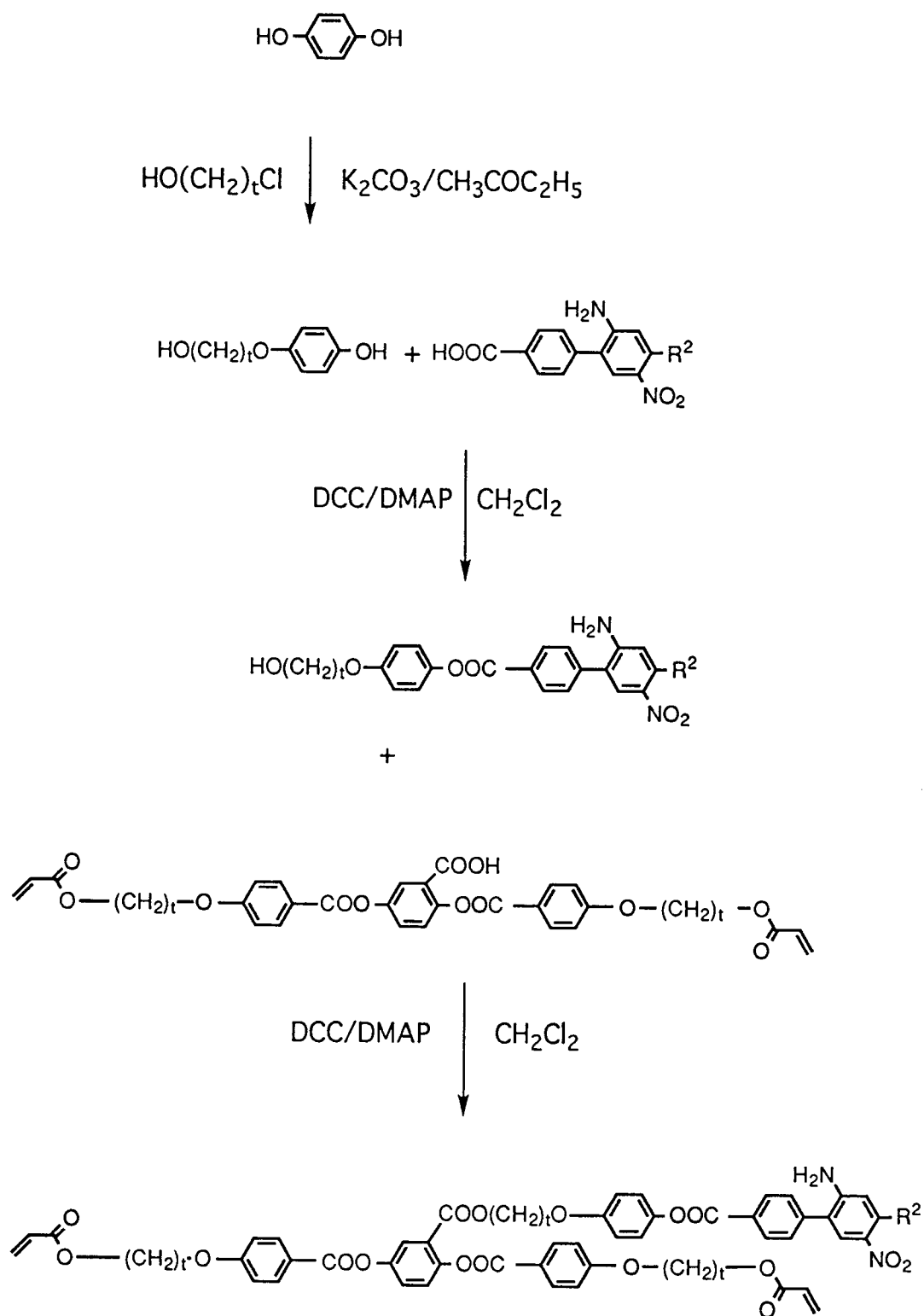
Eine Kleine Menge BHT (2, 6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol = "Butylhydroxytoluol") wird jeder Stufe beigemischt, um unerwünschtes thermisches Vernetzen zu unterbinden.

In den Schemata haben die Symbole die oben angegebenen Bedeutungen.

Schema 1



Schema 2



Die erfindungsgemässen Verbindungen der allgemeinen Formel I sind synthetisch einfach zugänglich und können beispielsweise in an sich bekannter Weise aus optisch aktiven Alkoholen (Derivaten der Formel III) und bis[2,5-bis(4-[n-Acryloyloxyalkyloxy])phenylcarboxy]benzoesäuren hergestellt werden. Die Veresterung kann beispielsweise in

Gegenwart von N,N'-Dicyclohexylcarbo-diimid (DCC) und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) in Dichlormethan oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel wie z.B. Chloroform erfolgen.

Weiter können Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem zunächst 4-Benzaldehyd mit ω -Halo-1-alkohol-Derivaten veräthert, den Aldehyd mit Natriumborhydrid zum Benzylalkohol-Derivat der Formel II reduziert, dieses Derivat mit 2,5-Dihydroxybenzaldehyd in einer Mitsunobu-Reaktion veräthert, dann mit Acrylsäure verestert, mit Jones' Reagenz zur entsprechenden Benzoesäure oxidiert und anschliessend wie oben beschrieben mit optisch aktiven Alkoholen (Derivaten der Formel III) verestert wird.

Die optisch aktiven Alkohole (Derivate der Formel III) können beispielsweise aus dem Veresterungsprodukt von 4-Hydroxybenzaldehyd mit 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-alkyloxy]phenyl)-benzoesäuren durch Reduktion mit Natriumborhydrid hergestellt werden.

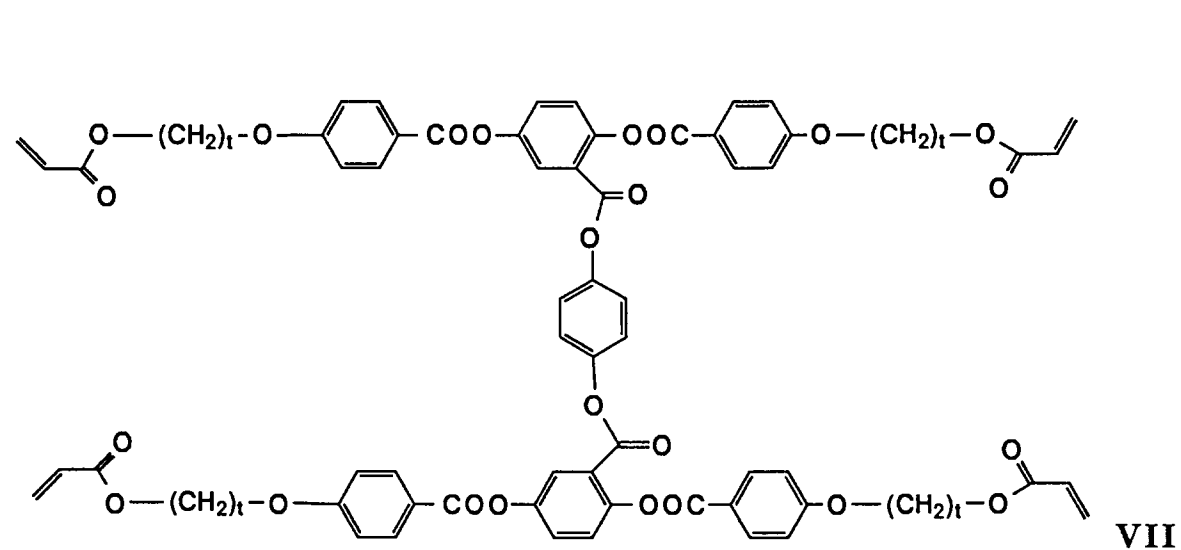
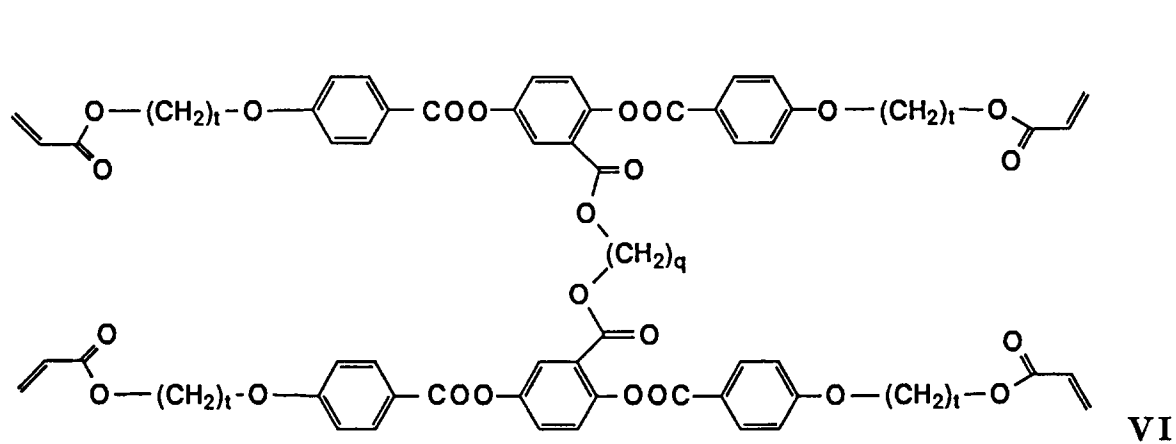
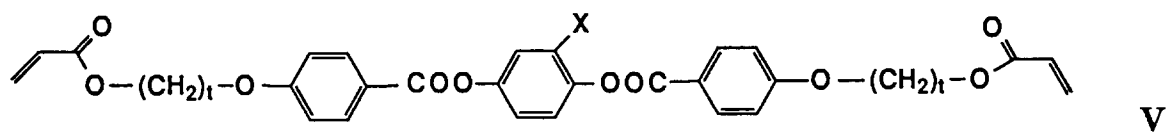
Asymmetrische Verbindungen, d.h. Verbindungen, worin der Rest A¹ und der Rest A² verschieden sind, können durch Monoveresterung von 2,5-Dihydroxybenzaldehyd mit einer 4-(n-Acryloyloxyalkyloxy)benzoesäure zum Monoester und dann nochmaliger Veresterung mit einer anderen 4-(n-Acryloyloxyalkyloxy)benzoesäure zum Diester hergestellt werden. Oxidation dieses Diesters mit Jones' Reagenz ergibt die entsprechende asymmetrische [2,5-bis(4-[n-Acryloyloxyalkyloxy])phenylcarboxy]benzoesäure, welche anschliessend mit einem Alkohol (Derivat der Formel III) umgesetzt wird. Die Ausgangsmaterialien sind bekannt und z.T. im Handel erhältlich.

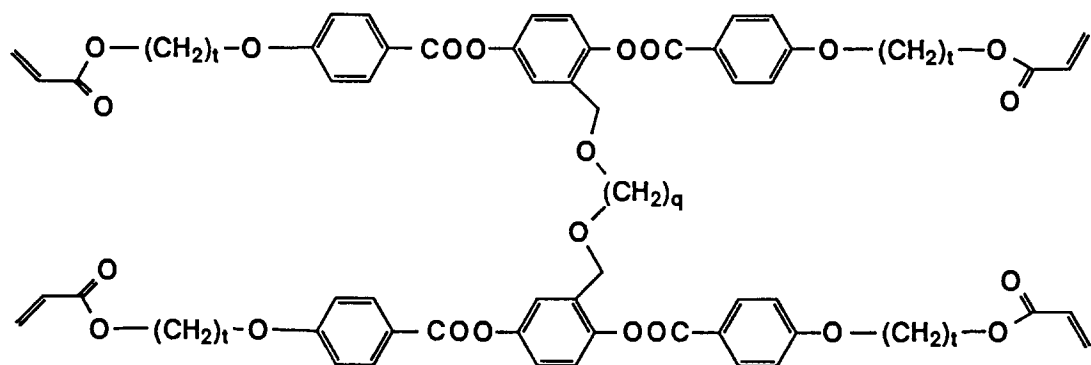
Die Verbindungen der Formel I können als reine Verbindungen oder in Form von Gemischen untereinander und/oder mit anderen Flüssigkristallkomponenten verwendet werden.

Die erfindungsgemässen flüssigkristallinen Gemische enthalten mindestens 2 Komponenten, wovon mindestens eine Komponente eine Verbindung der Formel I ist. Eine zweite und gegebenenfalls weitere Komponenten können Verbindungen der Formel I oder auch andere, bekannte flüssigkristalline Verbindungen mit photovernetzbaaren Gruppen sein. Es können auch weitere chirale Komponenten im Gemisch enthalten sein.

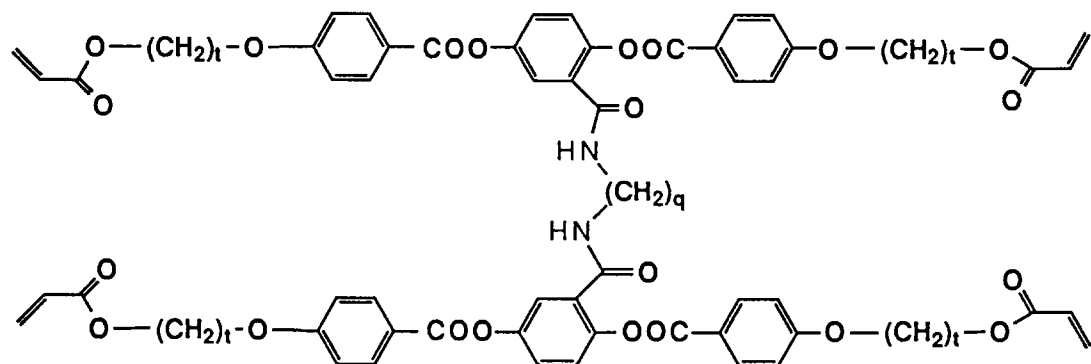
Aufgrund der guten Löslichkeit der Verbindungen der Formel I und aufgrund ihrer guten Mischbarkeit untereinander kann der Anteil an verschiedenen Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemässen Gemischen hoch sein und bis 100 Gew.-% betragen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Gemische neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln

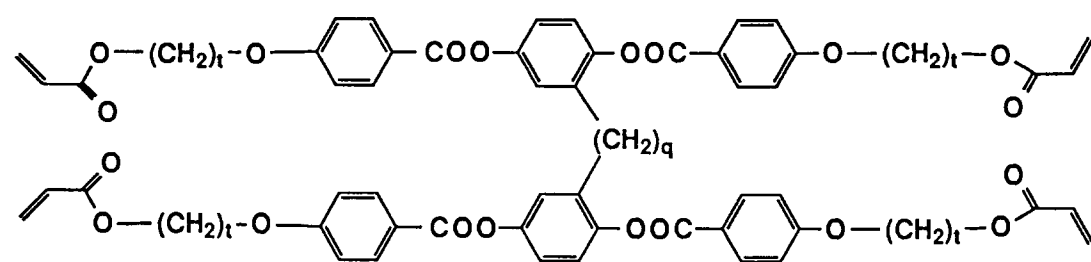




VIII



IX



X

worin t eine ganze Zahl von 4 bis 12 und q eine ganze Zahl von 2 bis 12 bedeuten.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I sowie flüssigkristalliner Gemische enthaltend diese Verbindungen werden durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, N* die chiral nematische und I die isotrope Phase. "ac" bedeutet Wechselstrom und "dc" Gleichstrom. Optische Antipoden besitzen jeweils "spiegelbildliche Eigenschaften", d.h. gleiche Schmelzpunkte usw., führen aber zu entgegengesetztem Helixdrehsinn und entgegengesetzter Zirkularpolarisation des reflektierten Lichtes.

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 0,6 g 2,5-bis(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy])phenylcarboxy)benzoesäure, 0,4 g 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]-phenyl)benzoyloxy]phenylmethanol und 0,04 g 4-Dimethylaminopyridin in 20 ml Dichlormethan wurde unter Rühren bei Raumtemperatur 0,2 g N, N'-Dicyclodicyclohexyldicarbodiimid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 50 ml Dichlor-

methan extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (Vol. 1:1) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus Aceton ergab 0,4 g 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenyl)-methyl 2,5-bis(4-[6-acryloyloxyhexyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester; Smp. (C-I) 100°C, Sc*-N*, 96°C, Klp. (N*-I) 100°C.

Der als Ausgangsmaterial verwendete 4-[4-(5-Amino-2-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenyl)methanol wurde wie folgt hergestellt:

a) Ein Gemisch von 0,13 g Natriumborhydrid und 15 ml Wasser wurde tropfenweise bei 0°C mit einer Lösung von 0,8 g 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]benzaldehyd in 100 ml Dioxan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 60 Minuten bei 0°C und dann 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und danach auf 100 ml Dichlormethan gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, die Suspension filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt.

b) Zu einer Lösung von 1,0 g 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoesäure, 0,3 g 4-Hydroxybenzaldehyd und 0,04 g 4-Dimethylaminopyridin in 20 ml Dichlormethan wurde unter Rühren bei Raumtemperatur 0,6 g N, N'-Dicyclodicyclohexyldicarbodiimid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat anschliessend eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (Vol. 1:1) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus Ethanol ergab 0,9 g 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]benzaldehyd; Smp. (C-I) 77-78°C.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenyl)methyl 2,5-bis(4-[7-acryloyloxyheptyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenyl)methyl 2,5-bis(4-[8-acryloyloxyoctyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenyl)methyl 2,5-bis(4-[9-acryloyloxynonyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenyl)methyl 2,5-bis(4-[10-acryloyloxydecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenyl)methyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester; Smp. (C-S_A) 108°C; Klp. (S_A-I) 112°C.

4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenyl)methyl 2,5-bis(4-[12-acryloyloxydodecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenyl)methyl 2,5-bis(4-[7-acryloyloxyheptyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenyl)methyl 2,5-bis(4-[8-acryloyloxyoctyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenyl)methyl 2,5-bis(4-[9-acryloyloxynonyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenyl)methyl 2,5-bis(4-[10-acryloyloxydecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenyl)methyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenyl)methyl 2,5-bis(4-[12-acryloyloxydodecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

Beispiel 2

0,6 g 2,5-bis(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy])phenylcarboxy)benzoesäure und 0,4 g 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenoxy)ethanol, 0,04 g 4-Dimethylaminopyridin, 0,2 g N, N'-Dicyclodicyclohexyldicarbodiimid und 20 ml Dichlormethan werden in analoger Weise zu Beispiel 1 zu 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenoxy)ethyl 2,5-bis(4-[6-acryloyloxyhexyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester umgesetzt.

Der als Ausgangsmaterial verwendete 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenoxy)ethanol wird wie folgt hergestellt:

a) 0,6 g 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoesäure und 0,2 g (4-Hydroxyphenoxy)ethanol, 0,04 g 4-Dimethylaminopyridin, 0,4 g N, N'-Dicyclodicyclohexyldicarbodiimid und 50 ml Dichlormethan werden in analoger Weise zu Beispiel 1 zu 0,4 g (4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenoxy)ethanol umgesetzt.

b) Eine Lösung von 5,0 g 4-Hydrochinon und 3,7 g Chlorethanol in 150 ml Ethyl-methylketon wird mit 25 g fein pulverisiertem Kaliumcarbonat versetzt und das Gemisch über Nacht unter leichtem Rückfluss erwärmt. Die Suspension wird genutscht und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Eine Lösung des Rückstands in 100 ml Diethylether wird zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (Vol. 7:3) ergibt 2,0 g (4-Hydroxyphenoxy)ethanol.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

(4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenoxy)ethyl 2,5-bis(4-[7-acryloyloxyheptyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

(4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenoxy)ethyl 2,5-bis(4-[8-acryloyloxyoctyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

(4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenoxy)ethyl 2,5-bis(4-[9-acryloyloxynonyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

(4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenoxy)ethyl 2,5-bis(4-[10-acryloyloxydecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

(4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenoxy)ethyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

(4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenoxy)ethyl 2,5-bis(4-[12-acryloyloxydodecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenoxy]ethyl 2,5-bis(4-[7-acryloyloxyheptyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenoxy]ethyl 2,5-bis(4-[8-acryloyloxyoctyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenoxy]ethyl 2,5-bis(4-[9-acryloyloxynonyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenoxy]ethyl 2,5-bis(4-[10-acryloyloxydecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenoxy]ethyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]benzoyloxy)phenoxy]ethyl 2,5-bis(4-[12-acryloyloxydodecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester.

Beispiel 3

0,3 g 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoesäure, 0,8 g 4-Hydroxybutyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester und 0,04 g 4-Dimethylaminopyridin, 0,2 g N, N'-Dicyclodicyclohexyldicarbodiimid und 50 ml Dichlormethan werden in analoger Weise zu Beispiel 1 zu 0,5 g 4-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]butyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester umgesetzt.

Der als Ausgangsmaterial verwendete 4-Hydroxybutyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester wird wie folgt hergestellt:

(a) 1,0 g 2,5-bis(4-[11-Acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäure und 1,0 g 1, 4-Butandiol, 0,04 g 4-Dimethylaminopyridin, 0,4 g N, N'-Dicyclodicyclohexyldicarbodiimid und 50 ml Dichlormethan werden in analoger Weise zu Beispiel 1 zu 0,8 g 4-Hydroxybutyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester umgesetzt.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]propyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

5-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]pentyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

6-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]hexyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

7-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]heptyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenyl-

carboxy)benzoesäureester;

8-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]octyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

9-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]nonyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

10-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]decyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

11-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]undecyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

12-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]dodecyl 2,5-bis(4-[11-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

3-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]propyl 2,5-bis(4-[5-acryloyloxyhexyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

3-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]propyl 2,5-bis(4-[6-acryloyloxyheptyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

3-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]propyl 2,5-bis(4-[7-acryloyloxyoctyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

3-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]propyl 2,5-bis(4-[8-acryloyloxydecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

3-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]propyl 2,5-bis(4-[9-acryloyloxyundecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

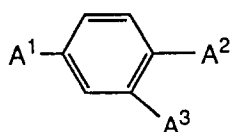
3-[4-(2-Amino-5-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]propyl 2,5-bis(4-[10-acryloyloxydodecyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester;

Beispiel 4

Ein Gemisch (I-N*, 114°C, N*-Sc* 106°C und Sc*-Sx 70°C) aus 0,05 g 4-[4-(5-Amino-2-nitro-4-[(S)-2-octyloxy]phenyl)benzoyloxy]phenylmethyl 2,5-bis(4-[6-acryloyloxyhexyloxy])phenylcarboxy)benzoesäureester und 0,20 g 2,5-bis(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy])phenylcarboxy)benzol versehen mit 6 µm Spacer wurde vorgelegt, mit 3 Gew.% eines Photoinitiators (Irgacure, Ciba Geigy) und 1 Gew.% BHT versetzt und bei 160°C in eine 7,8 µm Zelle mit paralleler Orientierung eingefüllt. Die Schicht wurde bei 105°C in einem elektrischen Feld (15 V ac) orientiert, dann bei 90°C und bei 110 V dc die Helix abgewunden und in diesem Zustand mit Xenon-Licht beleuchtet (zB. 15 Minuten). Diese Schicht fungiert als ein Frequenzverdoppler.

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel

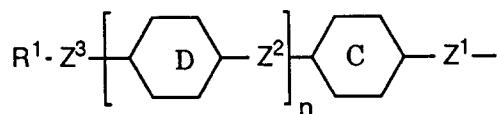


I

worin

A¹, A² unabhängig voneinander einen vernetzbaren, mesogenen Rest, und
A³ einen optisch aktiven, mesogenen Rest bedeutet.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die vernetzbaren, mesogenen Reste A¹ und A² gleich sind und Reste der Formel



II

bedeuten, worin

Ringe C und D unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl;

Z¹ eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₃O-;

Z² eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄-, -O(CH₂)₃- oder -(CH₂)₃O-;

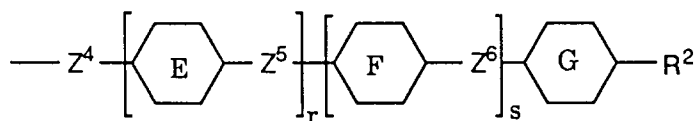
Z³ -(CH₂)_m-, -(CH₂)_mO-, -(CH₂)_mCOO- oder -(CH₂)_mOOC-;

n 0 oder 1;

m eine ganze Zahl von 1 bis 16; und

R¹ eine vernetzbare Gruppe wie Acrylat, Methacrylat, 2-Chloracrylat, 2-Phenylacrylat, Acryloylphenylen, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Phenylacrylamid, Epoxy, Itaconsäureester, Vinylether, Vinyl-ester, Styrol-Derivate, Maleinsäure-Derivate, Fumarsäure-Derivate oder ein gegebenenfalls mit Methyl, Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituiertes Zimtsäurederivat bedeuten.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass der optisch aktive, mesogene Rest A³ einen Rest der Formel



III

bedeutet, worin

Ringe E und F unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl;

Ring G unsubstituiertes oder mit Halogen, Methyl, Dimethylamino, Amino, Nitro und/oder Cyano mono- oder disubstituiertes 1,4-Phenylen;

Z⁴ eine Einfachbindung, -(CH₂)_p-, (CH₂)_pO-, -O(CH₂)_p-, -(CH₂)_pCOO-, -OOC(CH₂)_p-, -(CH₂)_pOOC-, -COO(CH₂)_p-, -OOC(CH₂)_pOOC-, -O(CH₂)_pOOC- oder -COO(CH₂)_pO-;

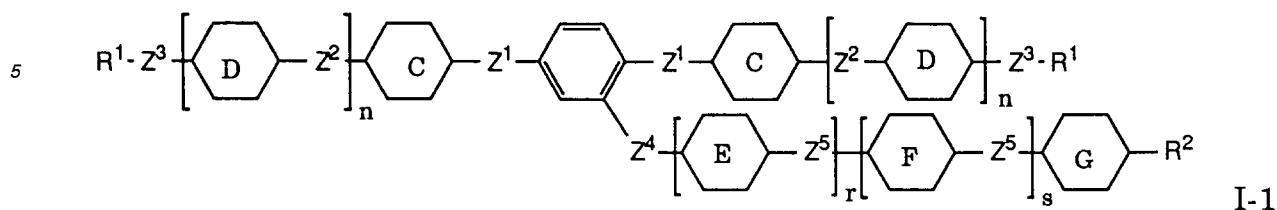
Z⁵, Z⁶ eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄-, -O(CH₂)₃- oder -(CH₂)₃O-;

p eine ganze Zahl von 1 bis 16;

r, s 0 oder 1; und

R² eine optisch aktive Gruppe wie (S)- bzw. (R)-2-Butyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Pentyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Hexyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Heptyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Octyloxy oder mit Methyl, Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxy mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

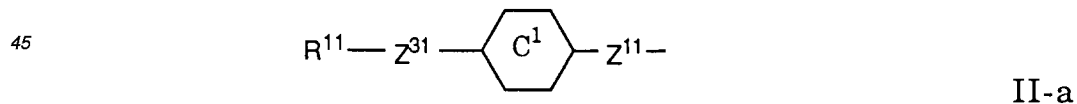
4. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel



10 worin

15	Ringe C und D	unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl;
	Ringe E und F	unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl, und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl;
20	Ring G	unsubstituiertes oder mit Halogen, Methyl, Dimethylamino, Amino, Nitro und/oder Cyano mono- oder disubstituiertes 1,4-Phenylen;
	Z ¹	eine Einfachbindung, -CH ₂ CH ₂ -, -CH ₂ O-, -COO-, -OOC-, -(CH ₂) ₄ - oder -(CH ₂) ₃ O-;
	Z ² , Z ⁵ , Z ⁶	unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -CH ₂ CH ₂ -, -CH ₂ O-, -OCH ₂ -, -COO-, -OOC-, -(CH ₂) ₄ -, -O(CH ₂) ₃ - oder -(CH ₂) ₃ O-;
25	Z ³	-(CH ₂) _m -, -(CH ₂) _m O-, -(CH ₂) _m COO- oder -(CH ₂) _m OOC-;
	Z ⁴	eine Einfachbindung, -(CH ₂) _p -, -(CH ₂) _p O-, -O(CH ₂) _p -, -(CH ₂) _p COO-, -OOC(CH ₂) _p -, -(CH ₂) _p OOC-, -COO(CH ₂) _p -, -OOC(CH ₂) _p OOC-, -O(CH ₂) _p OOC- oder -COO(CH ₂) _p O-;
	n	0 oder 1;
	m, p	eine ganze Zahl von 1 bis 16;
30	r, s	0 oder 1;
	R ¹	eine vernetzbare Gruppe wie Acrylat, Methacrylat, 2-Chloracrylat, 2-Phenylacrylat, Acryloylphenylen, Acrylamid, Methacrylamid, 2-Phenylacrylamid, Epoxy, Itaconsäureester, Vinylether, Vinylester, Styrol-Derivate, Maleinsäure-Derivate, Fumarsäure-Derivate oder ein gegebenenfalls mit Methyl, Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituiertes Zimtsäurederivat; und
35	R ²	eine optisch aktive Gruppe wie (S)- bzw. (R)-2-Butyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Pentyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Hexyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Heptyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Octyloxy oder mit Methyl, Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyloxy mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

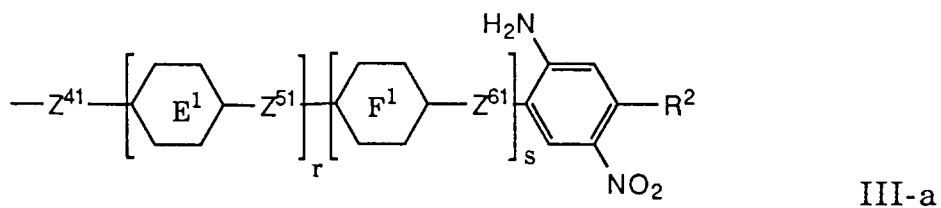
40 5. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mesogenen Reste A¹ und A² gleich sind und einen Rest der Formel



50 bedeuten, worin

	R ¹¹	Acrylat, Methacrylat oder Epoxy;
	Z ³¹	-(CH ₂) _t -, -(CH ₂) _t O-, -(CH ₂) _t COO- oder -(CH ₂) _t OOC-;
	t	eine ganze Zahl von 4 bis 12;
55	Ring C ¹	1,4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen; und
	Z ¹¹	-CH ₂ O-, -COO- oder -OOC- bedeuten.

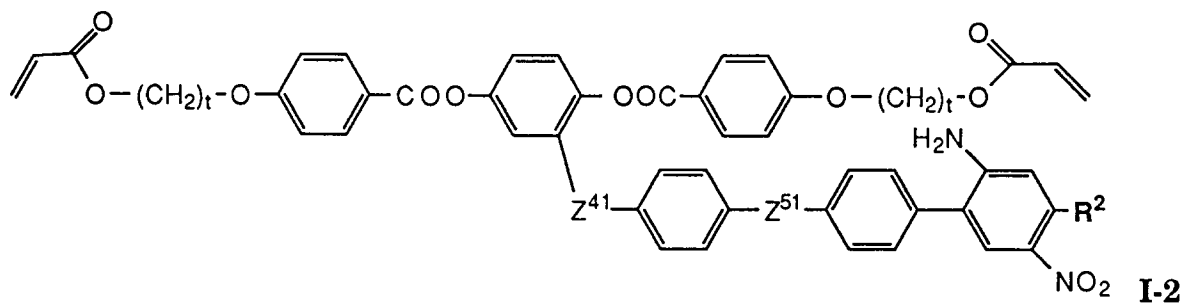
6. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der optisch aktive, mesogene Rest A³ einen Rest der Formel



bedeutet, worin

- 15
- R² (S)- bzw. (R)-2-Butyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Pentyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Hexyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Heptyloxy und (S)- bzw. (R)-2-Octyloxy;
- r, s 0 oder 1;
- Z⁴¹ -CH₂CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂O-, -COOCH₂- oder -CH₂OOC-;
- Z⁵¹, Z⁶¹ eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₃O-; und
- 20 Ringe E¹ und F¹ 1,4-Phenylene bedeuten.

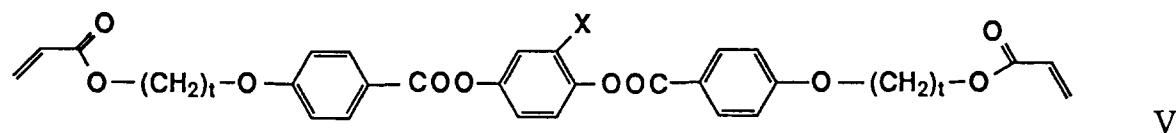
7. Verbindungen der Formel

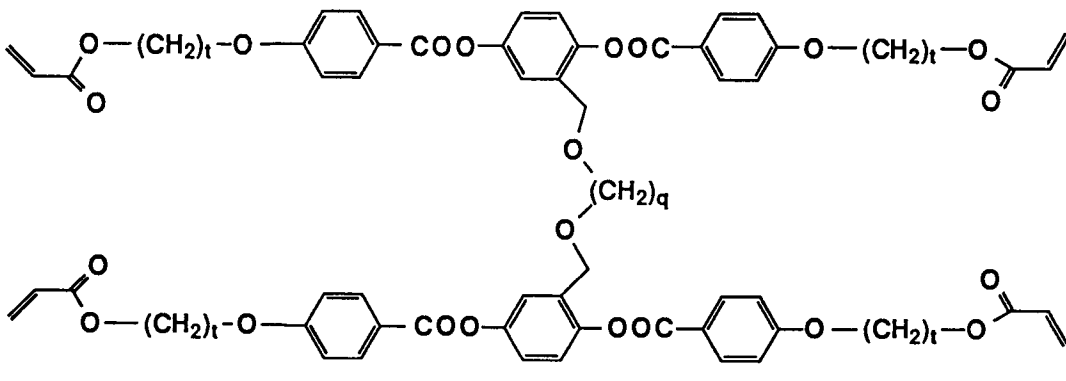
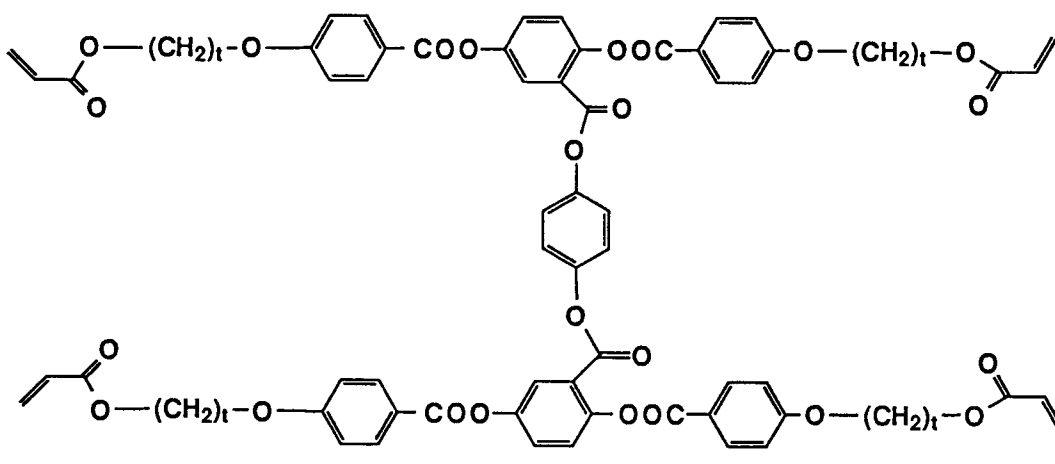
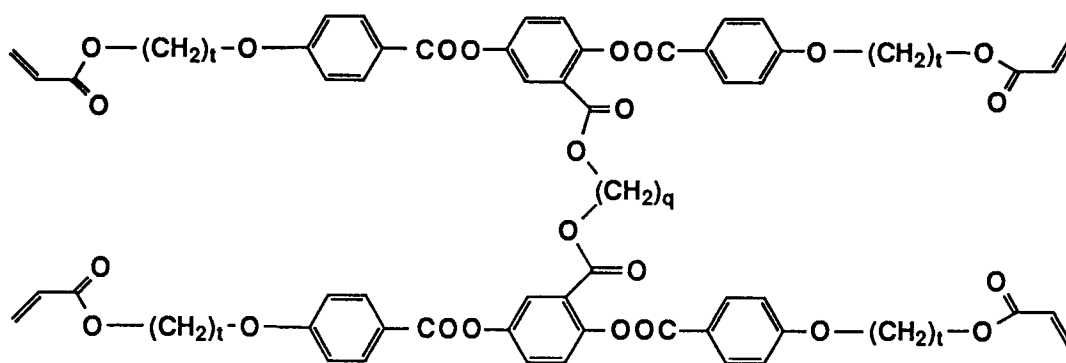


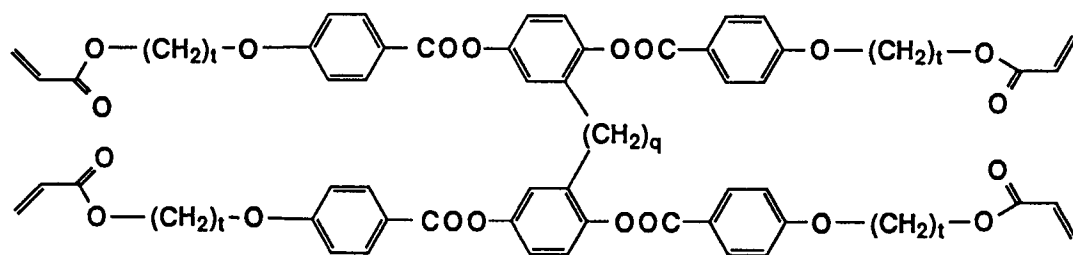
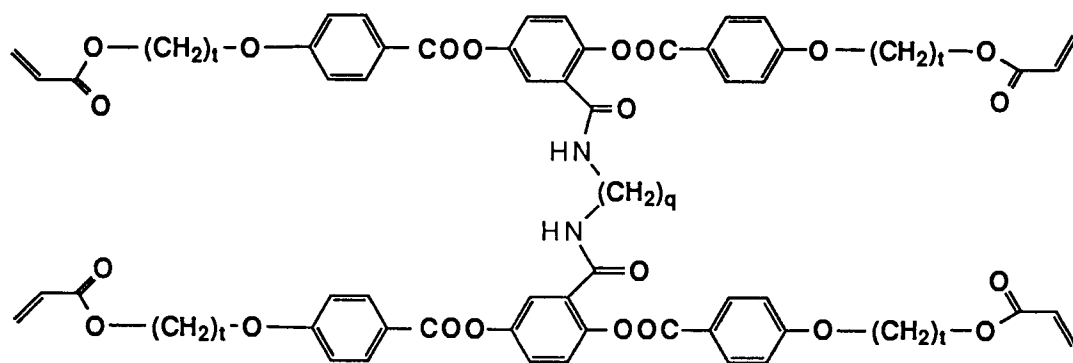
worin

- 35
- t eine ganze Zahl von 4 bis 12 ist;
- R² (S)- bzw. (R)-2-Butyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Pentyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Hexyloxy, (S)- bzw. (R)-2-Heptyloxy und (S)- bzw. (R)-2-Octyloxy;
- Z⁴¹ -COOCH₂-; und
- 40 Z⁵¹ eine Einfachbindung, -COO- oder -OOC- bedeuten.

8. Vernetzbare, flüssigkristalline Gemische bestehend aus mindestens 2 Komponenten, wovon mindestens eine Komponente eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel I ist.
- 45 9. Vernetzbare, flüssigkristalline Gemische gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I, eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln







30 worin t eine ganze Zahl von 4 bis 12 und q eine ganze Zahl von 2 bis 12 bedeuten.

- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
10. Verwendung von Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 in ihrem vernetzten Zustand für optische Bauelemente.
 11. Verwendung von vernetzbaren flüssigkristallinen Gemischen gemäss Anspruch 8 oder 9 in ihrem vernetzten Zustand für optische Bauelemente.